

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

B6

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/087248 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/04 (2006.01) C08G 69/26 (2006.01)  
C08L 77/06 (2006.01) C08G 69/36 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) C08G 69/08 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual  
Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - Pb  
15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/050036

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Januar 2006 (04.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 007 664.5  
19. Februar 2005 (19.02.2005) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÄGER, Harald  
[DE/DE]; Brentanostrasse 2, 63579 Freigericht (DE).  
BAUMANN, Franz-Erich [DE/DE]; Reitacker 17, 48249  
Dülmen (DE). BEYER, Michael [DE/DE]; Ant Stäppken  
9, 46348 Raesfeld (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TRANSPARENT MOULDING COMPOUND

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE FORMMASSE

(57) Abstract: The invention relates to a moulding compound containing the following components: (a) a partially crystalline copolyamide, and (b) an effective amount of a crystallisation auxiliary selected from nanoscale fillers and metal salts, metal oxides and metal hydroxides that can react with the carboxyl terminal groups of the copolyamide. The copolyamide can be produced from the following combination of monomers:  $\alpha$ ) 50 to 99 mol. % of a lactam or a corresponding  $\omega$ -aminocarboxylic acid with 8, 9, 10, 11 or 12 carbon atoms or an essentially equimolar mixture of a diamine and a dicarboxylic acid, the diamine being selected from the group comprising 1.6-hexamethylene diamine, 1.8-octamethylene diamine, 1.10-decamethylene diamine and 1.12-dodecamethylene diamine and the dicarboxylic acid being selected from the group comprising sebacic acid and 1.12-dodecanedioic acid, and (B) 1 to 50 mol. % of an essentially equimolar mixture of a diamine and a dicarboxylic acid, where either the diamine or the dicarboxylic acid or both differ from, respectively, the diamine used in  $\alpha$ ) and the dicarboxylic acid used in  $\alpha$ ), or of another lactam or the corresponding  $\omega$ -aminocarboxylic acid. The moulding compound is transparent and readily workable, and can be decorated using screen printing techniques.

(57) Zusammenfassung: Eine Formmasse, die folgende Komponenten enthält: a) ein teilkristallines Copolyamid und b) eine wirk-same Menge eines Kristallisationshilfsmittels, das ausgewählt ist aus nanoskaligen Füllstoffen und - Metallsalzen, Metalloxiden oder Metallhydroxiden, die mit den Carboxylendgruppen des Copolyamids reagieren können, wobei das Copolyamid aus folgender Mo-nomerkombination herstellbar ist:  $\alpha$ ) 50 bis 99 Mol-% eines Lactams oder einer entsprechenden  $\omega$ -Aminocarbonsäure mit 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen oder eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei das Diamin ausgewählt ist aus der Gruppe 1.6- Hexamethyldiamin, 1.8-Octamethyldiamin, 1.10-Decamethyldiamin und 1.12-Dodecamethyldiamin und die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Sebacinsäure und 1.12-Dodecandisäure und  $\beta$ ) 1 bis 50 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei entweder das Diamin oder die Dicarbonsäure oder beide sich von dem gegebenenfalls unter  $\alpha$ ) eingesetzten Diamin bzw. der gegebenenfalls unter  $\alpha$ ) ein-gesetzten Dicarbonsäure unterscheiden, oder eines anderen Lactams bzw. der entsprechenden  $\omega$ -Aminocarbonsäure, ist transparent und lässt sich gut verarbeiten sowie gut mittels Siebdruck dekorieren.

WO 2006/087248 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Transparente Formmasse**

Gegenstand der Erfindung ist eine transparente Formmasse aus einem Copolyamid, die sich zur Herstellung transparenter, bedruckbarer Artikel eignet.

5

Das Gebrauchsmuster DE 295 19 867 U1 beschreibt eine dekorierbare Folie aus einem Copolyamid, das aus den Monomereinheiten Laurinlactam und Caprolactam und/oder Hexamethylendiamin/Dicarbonsäure aufgebaut ist.

- 10 Derartige Copolyamide sind zwar im allgemeinen transparent und sie sind aufgrund ihrer geringen Kristallinität auch gut durch Siebdruck dekorierbar, allerdings treten bei der Herstellung von Folien aus solchen Copolyamiden durch Extrusion immer wieder Probleme auf. Die Folien kristallisieren sehr langsam und erst bei niedrigen Temperaturen, so dass eine lange Abkühlstrecke nötig ist oder nur geringe Extrusionsgeschwindigkeiten möglich sind.
- 15 Die langsame Kristallisation führt außerdem zu einem Verziehen der Folie und einem Schrumpfen. Beim Bedrucken derartiger Folien mittels Siebdruck verspröden sie leicht aufgrund von Spannungsrissbildung.

- Ein Teil der Aufgabe bestand darin, transparente, teilkristalline Copolyamidzusammen-
- 20 setzungen für Artikel wie Formteile und Folien zu entwickeln, die eine schnelle Kristallisation aufweisen. Ein weiterer Teil der Aufgabe bestand darin, aus transparenten, teilkristallinen Copolyamidzusammensetzungen derartige Artikel herzustellen, die keinen Verzug aufweisen und nicht schrumpfen.

- 25 An sich würde es nahe liegen, diese Aufgabe durch Zusatz eines der üblichen Kristallisationshilfsmittel (Nukleierungsmittel) zu lösen. Derartige Hilfsmittel sind schon lange bekannt. Normalerweise führen sie aber zur Bildung von Eintrübungen, unter Umständen zu Stippenbildung und bei geringen Folienstärken zu Rauigkeiten auf der Folienoberfläche. Für den gewünschten Anwendungszweck ist dies nicht akzeptabel.

30

Aus der DE 199 37 117 A1 ist eine Folie mit einer Schicht aus einem Copolyamid mit darin dispergierten nanoskaligen nucleierenden Partikeln bekannt; das Copolyamid enthält Bausteine, die sich von aromatischen Monomeren herleiten; der Rest der Bausteine basiert auf

PA6 bzw. PA6/66. Durch die Nucleierung wird der Nachschrumpf der Folie verringert. Aus der Schrift geht darüber hinaus hervor, dass die Folie bedruckt werden kann; nach welchen Methoden dies geschieht, wird nicht angegeben. Eingesetzt wird diese Folie als Lebensmittelverpackung.

5

Im Artikel von M. Beyer und J. Lohmar, Kunststoffe 90 (2000) 1, S. 98 – 101 werden Beispiele für bedruckbare Folien aus PA12-Formmassen angegeben. Die Transparenz und die Bedruckbarkeit mittels Siebdruck sind bei derartigen Folien jedoch noch verbesserungswürdig.

10

Ein wesentlicher Aspekt der hier zugrundeliegenden Aufgabe besteht darin, dass eine Polyamid-Formmasse zur Verfügung gestellt werden sollte, die zu Artikeln wie Formteilen oder Folien verarbeitet werden kann, welche mittels Siebdruck gut bedruckbar sind. Hierfür ist eine geringe Kristallinität des Polyamids erforderlich, damit das Farbmittel durch Anlösung des Polyamids in der Oberfläche des zu dekorierenden Artikels verankert werden kann.

15

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch eine Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

- 20 a) ein teilkristallines Copolyamid wie nachstehend angegeben sowie  
b) eine wirksame Menge eines Kristallisationshilfsmittels, das ausgewählt ist aus
- nanoskaligen Füllstoffen und/oder
  - Metallsalzen, Metalloxiden oder Metallhydroxiden, die mit den Carboxylendgruppen des Copolyamids reagieren können.

25

Überraschenderweise lassen sich derartige Formmassen trotz der erzwungenen Kristallisation gut mittels Siebdruck dekorieren.

Erfindungsgemäß verwendbare Copolyamide sind aus folgender Monomerkombination herstellbar:

30

- α) 50 bis 99 Mol-%, bevorzugt 60 bis 98 Mol-%, besonders bevorzugt 70 bis 97 Mol-% und insbesondere bevorzugt 80 bis 96 Mol-% eines Lactams oder der entsprechenden ω-

Aminocarbonsäure mit 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen oder eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin mit einer Dicarbonsäure, wobei Diamin und Dicarbonsäure bei der Berechnung der Zusammensetzung jeweils einzeln gezählt werden und wobei das Diamin ausgewählt ist aus der Gruppe 1.6-Hexamethyldiamin, 1.8-Octamethyldiamin, 1.10-Decamethyldiamin und 1.12-Dodecamethyldiamin und die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Sebacinsäure und 1.12-Dodecandisäure und

- β) 1 bis 50 Mol-%, bevorzugt 2 bis 40 Mol-%, besonders bevorzugt 3 bis 30 Mol-% und insbesondere bevorzugt 4 bis 20 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei entweder das Diamin oder die Dicarbonsäure oder beide sich von dem gegebenenfalls unter α) eingesetzten Diamin bzw. der gegebenenfalls unter α) eingesetzten Dicarbonsäure unterscheiden, oder eines Lactams bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure, die sich vom gegebenenfalls verwendeten Lactam bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure der Komponente α) unterscheiden. Diamin und Dicarbonsäure werden auch hier bei der Berechnung der Zusammensetzung jeweils einzeln gezählt. In einer möglichen Ausführungsform sind entweder das Diamin oder die Dicarbonsäure oder beide verzweigt oder zyklisch.

Geeignete Diamine der Komponente β) haben 4 bis 40 C-Atome; beispielsweise kommen hier 1.6-Hexamethyldiamin, 2-Methyl-1.5-diaminopentan, 2.2.4- bzw. 2.4.4-Trimethylhexamethyldiamin, 1.9-Nonamethyldiamin, 1.10-Decamethyldiamin, 4.4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3.3'-Dimethyl-4.4'-diaminodicyclohexylmethan, 4.4'-Diaminodicyclohexylpropan, 1.4-Diaminocyclohexan, 1.4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 2.6-Bis(aminomethyl)norboman und 3-Aminomethyl-3.5.5-trimethylcyclohexylamin in Frage. Es können auch Mischungen verschiedener Diamine eingesetzt werden.

Geeignete Dicarbonsäuren der Komponente β) haben ebenfalls 4 bis 40 C-Atome; Beispiele hierfür sind Adipinsäure, 2.2.4- bzw. 2.4.4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 1.12-Dodecandisäure, Cyclohexan-1.4-dicarbonsäure, 4.4'-Dicarboxydicyclohexylmethan, 3.3'-Dimethyl-4.4'-dicarboxydicyclohexylmethan, 4.4'-Dicarboxydicyclohexylpropan und 1.4-Bis(carboxymethyl)cyclohexan. Es können auch Mischungen verschiedener Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Geeignete andere Lactame bzw. entsprechende  $\omega$ -Aminocarbonsäuren sind diejenigen mit 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen.

Das verwendete Copolyamid besitzt eine gewisse Kristallinität, damit ein Mindestmaß an Spannungsrißbeständigkeit gewährleistet ist. Die Schmelzenthalpie der Formmasse, bestimmt durch DDK gemäß DIN 53765 in der 2. Aufheizkurve mit einer Heizrate von 20 K/min, beträgt in der Regel mindestens 10 J/g, bevorzugt mindestens 15 J/g und besonders bevorzugt mindestens 20 J/g. Der dem Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zugeordnete Schmelzpeak liegt hierbei in der Regel zwischen 100 und 220 °C, bevorzugt zwischen 120 und 210 °C und besonders bevorzugt zwischen 140 und 200 °C.

Im Allgemeinen besitzt das Copolyamid eine relative Lösungsviskosität  $\eta_{rel}$ , gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 23 °C gemäß ISO 307, von etwa 1,5 bis etwa 2,5 und bevorzugt von etwa 1,7 bis etwa 2,2. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Schmelzeviskosität, gemessen in einem mechanischen Spektrometer (Kegel-Platte) nach ASTM D 4440 bei 240 °C und einer Scherrate von 100 s<sup>-1</sup>, 250 bis 10000 Pas, bevorzugt 350 bis 8000 Pas und besonders bevorzugt 500 bis 5000 Pas.

Das Kristallisationshilfsmittel wird dem Copolyamid in der Regel in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% zugesetzt.

Nanoskalige Füllstoffe sind beispielsweise modifizierte Schichtsilikate. Ihr Aspektenverhältnis (der Quotient aus lateralen Dimensionen und Schichtdicke) beträgt in der Regel mindestens 20, bevorzugt mindestens 30 und besonders bevorzugt mindestens 50, wobei die Schichtdicke 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 1 bis 35 nm und besonders bevorzugt 1 bis 20 nm beträgt. Polymere Nanocomposites aus organophilierten Schichtsilikaten und Polymeren wurden erstmals in der US-PS 2 531 396 beschrieben. Die Organophilierung von Schichtsilikaten ist beispielsweise auch aus den US-PSS 2 531 472, 2 996 506, 4 105 578, 4 412 018, 4 434 075, 4 434 076, 4 450 095 und 4 874 728 bekannt. Eine Übersicht zum Thema Schichtsilikate findet man im Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Arnold F. Holleman, Niels Wiberg, 91.-100. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985, Seiten 764 bis 786.

Organische modifizierte Schichtsilikate werden inzwischen von diversen Firmen angeboten, beispielsweise von Südchemie AG (Markenname: Nanofil), Southern Clay Products (Markenname: Cloisite), Rheox GmbH (Markenname: Bentone), Laporte (Markenname: Laponite), COOP Chemical (Markenname: Somasif) und TOP (Markenname: Planomer).

5

Die Herstellung von polymeren Nanocomposites aus Polyamiden und vorbehandelten Schichtsilikaten ist bekannt. Ein Überblick zu diesem Thema findet sich in den folgenden Anmeldungen und Artikeln: US 5 721 306, EP-A-0 747 451, WO 93/11190, WO 93/04118, WO 93/04117, EP-A-0 398 551, US 4 739 007, US 4 810 734, DE-A-38 10 006, US 5 385 776; P. Reichert et al., Acta Polymer. 49, 116-223; A. Usuki et al., J. Mat. Res., 1993, 8, 1179; Y. Kojimma et al., J. Mat. Res., 1993, 8, 1185; Y. Kojimma et al., J. Appl. Sci., 1993, 49, 1259; L. Lin et al., J. Appl. Pol. Sci., 1999, 71, 1133-1138; B. Hoffmann et al., Colloid Pol. Sci., 2000, 278, 629-636.

10

15

In der EP-A-0 358 415 wird die Herstellung polymerer Nanocomposites durch Polymerisation von Lactamen in Gegenwart vorbehandelter Schichtsilikate beschrieben. Dadurch wird eine Verbesserung der Barriereigenschaften gegen Gase, der Wärmeformbeständigkeit und der Steifigkeit erreicht.

20

Von den nanoskaligen Füllstoffen werden vorzugsweise Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-% in die Copolyamidmatrix eingebracht, was durch Polykondensation in Gegenwart des Füllstoffs oder auch durch nachträgliches Eincompoundieren bewerkstelligt werden kann. Besonders geeignete nanoskalige Füllstoffe sind die Schichtsilikate Montmorillonit, Hectorit, Saponit sowie synthetische Schichtsilikate.

25

Geeignete Metallsalze, Metalloxide und Metallhydroxide reagieren mit den Endgruppen des Copolyamids, wobei die entstehenden neutralisierten Endgruppen nukleierend wirken. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn das Copolyamid einen Überschuß an Carboxylendgruppen besitzt. Besonders vorteilhaft können Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate verwendet werden. Hierbei entstehen bei der Reaktion Wasser und Kohlendioxid, die sich problemlos aus der Copolyamidschmelze entfernen lassen.

30

Von den Metallsalzen, -oxiden oder -hydroxiden werden bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Copolyamid, verwendet. Geeignet sind beispielsweise Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Rubidiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Bariumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid. Um die gewünschte Transparenz sicherzustellen, sollte generell höchstens so viel zugesetzt werden, wie in der Schmelze unter Reaktion mit den Carboxylendgruppen gelöst werden kann.

Natürlich können auch entsprechende Verbindungen von Schwermetallen eingesetzt werden, z. B. Zinkcarbonat. Derartige Verbindungen sind aber ökologisch oft als bedenklich einzustufen und führen häufig zu einer Verschlechterung der Alterungsbeständigkeit der Formmasse.

Die Formmasse kann Hilfs- und Zusatzstoffe in den für Polyamidformmassen üblichen Mengen enthalten, beispielsweise Stabilisatoren oder Farbstoffe.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann zur Herstellung von Artikeln wie Formteilen oder Folien verwendet werden, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind. Die Folien haben in einer bevorzugten Ausführungsform eine Dicke von 0,05 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,8 mm und insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 0,6 mm.

Die Folie kann auch mehrschichtig ausgeführt sein, wobei folgende Ausführungsformen bevorzugt sind:

1. Die mehrschichtige Folie enthält eine weitere Schicht aus einer Polyamidelastomer-Formmasse, insbesondere eines Polyetheramids oder eines Polyetheresteramids, und vorzugsweise eines Polyetheramids oder Polyetheresteramids auf Basis eines linearen aliphatischen Diamins mit 6 bis 18 und bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, einer linearen aliphatischen oder einer aromatischen Dicarbonsäure mit 6 bis 18 und bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen und eines Polyethers mit mehr als durchschnittlich 2,3 C-Atomen pro



Sauerstoffatom und einer zahlenmittleren Molmasse von 200 bis 2 000. Die Formmasse dieser Schicht kann weitere Blendkomponenten enthalten wie z. B. Polyacrylate oder Polyglutarimide mit Carboxyl- bzw. Carbonsäureanhydridgruppen oder Epoxidgruppen, einen funktionelle Gruppen enthaltenden Kautschuk und/oder ein Polyamid. Derartige Formmassen sind Stand der Technik; sie sind beispielsweise in der EP 1 329 481 A2 und der DE-OS 103 33 005 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Um eine gute Schichtenhaftung zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, wenn hier der Polyamidanteil des Polyamidelastomeren aus den gleichen Monomeren aufgebaut ist, wie sie im Copolyamid der anderen Schicht als Monomerkombination a) verwendet werden.

2. Die mehrschichtige Folie enthält eine weitere Schicht aus einer Formmasse auf Basis des gleichen oder eines ähnlichen Copolyamids und/oder eines Polyamids, das bevorzugt aus den gleichen Monomeren aufgebaut ist, wie sie im Copolyamid der anderen Schicht als Monomerkombination a) verwendet werden.

3. Die mehrschichtige Folie enthält eine Haftvermittlerschicht zur Anbindung an das Substrat oder zur Verbindung innerhalb des mehrschichtigen Folienaufbaus, beispielsweise ein mit Carboxyl- bzw. Säureanhydridgruppen oder mit Epoxidgruppen funktionalisiertes Polyolefin, ein Blend aus dem Material der untersten Schicht und dem Substratmaterial oder ein thermoplastisches Polyurethan.

Diese Ausführungsformen können auch miteinander kombiniert werden. In jedem Fall ist bevorzugt, dass die Schicht aus der erfindungsgemäß verwendeten Formmasse die Deckschicht bildet. Sie kann aber auch als zwischenliegende oder untenliegende Schicht eingesetzt werden. Bei Bedarf, etwa bei erhöhten Anforderungen an die Kratzfestigkeit, kann die Deckschicht gegebenenfalls noch mit einer Schutzschicht versehen sein, beispielsweise mit einem Klarlack auf Polyurethanbasis. Sie kann auch gegebenenfalls mit einer Montagefolie abgedeckt sein, die nach der Herstellung des Fertigteils abgezogen wird.

Die zweite, untenliegende Schicht oder, bei mehr als 2 Schichten, eine der untenliegenden Schichten kann farblos transparent, transparent eingefärbt oder auch deckend eingefärbt sein, um spezielle Designvarianten in Kombination mit der transparenten Deckschicht darstellen zu

können. In solchen Fällen kann die transparente Deckschicht zusätzlich von der Oberseite her bedruckt werden.

Die Folien können beispielsweise als Schutzfolie gegen Verschmutzung, UV-Strahlung, Witterungseinflüsse, Chemikalien oder Abrieb verwendet werden, als Sperrfolie an Fahrzeugen, im Haushalt, an Böden, Tunnels, Zelten und Gebäuden oder als Dekorträger etwa für Oberbeläge von Sportgeräten, Innen- oder Außendekorationen an Kraftfahrzeugen, Booten, im Haushalt oder an Gebäuden. Diese Verwendungsmöglichkeiten gelten auch für Fälle, in denen die Formmasse deckend eingefärbt ist. Die stoffschlüssige Verbindung der Folie zum Substrat kann beispielsweise durch Verkleben, Verpressen, Laminieren, Coextrusion oder Hinterspritzen hergestellt werden. Zum Erreichen einer verbesserten Haftung kann die Folie zuvor beispielsweise beflammt oder mit einem Plasma behandelt werden.

Die Erfindung wird im Folgenden beispielhaft illustriert.

#### Vergleichsbeispiel 1:

Es wird ein Copolyamid aus 80 Mol-% Laurinlactam und 20 Mol-% Caprolactam eingesetzt;  $\eta_{\text{rel}} = 1,9$ ; Aminogruppenkonzentration 30 mmol/kg; Carboxylgruppenkonzentration 60 mmol/kg.

#### Vergleichsbeispiel 2:

Es wird ein Copolyamid aus 80 Mol-% Laurinlactam und 20 Mol-% eines äquimolaren Gemisches aus Hexamethylendiamin und Dodecandisäure eingesetzt.  $\eta_{\text{rel}} = 1,89$ ; Aminogruppenkonzentration 37 mmol/kg; Carboxylgruppenkonzentration 60 mmol/kg.

#### Vergleichsbeispiel 3:

Es wird ein Copolyamid aus 85 Mol-% Laurinlactam, 7,5 Mol-% Isophorondiamin und 7,5 Mol-% 1.12-Dodecandisäure eingesetzt.  $\eta_{\text{rel}} = 1,85$ ; Aminogruppenkonzentration 45 mmol/kg; Carboxylgruppenkonzentration 42 mmol/kg.

#### Beispiel 1:

Das gleiche Copolyamid wie im Vergleichsbeispiel 1 wurde mit 0,1 Gew.-% NANOFIL<sup>®</sup> 804, einem organisch modifizierten Schichtsilikat vom Bentonittyp der Südchemie AG, D-85368 Moosburg, in einem Doppelschneckenextruder schmelzegemischt, stranggepreßt und granuliert.  $\eta_{\text{rel}} = 1,9$ .

5

#### Beispiel 2:

Bei der Herstellung des gleichen Copolyamids wie im Vergleichsbeispiel 2 wurde 0,1 Gew.-% NANOFIL<sup>®</sup> 804, bezogen auf das herzustellende Copolyamid, mit dem Laurinlactam gemischt, und nach Zugabe der übrigen Monomeren wurde die gesamte Mischung dann polymerisiert. Das Produkt wurde als Schmelzestrang ausgetragen und granuliert.  $\eta_{\text{rel}} = 1,76$ ; Aminogruppenkonzentration 35 mmol/kg; Carboxylgruppenkonzentration 67 mmol/kg.

10

#### Beispiel 3:

Bei der Herstellung des gleichen Copolyamids wie im Vergleichsbeispiel 3 wurde 0,1 Gew.-% NANOFIL<sup>®</sup> 804, bezogen auf das herzustellende Copolyamid, mit dem Laurinlactam gemischt, und nach Zugabe der übrigen Monomeren wurde die gesamte Mischung dann polymerisiert. Das Produkt wurde als Schmelzestrang ausgetragen und granuliert.  $\eta_{\text{rel}} = 1,73$ ; Aminogruppenkonzentration 22 mmol/kg; Carboxylgruppenkonzentration 37 mmol/kg.

15

#### Beispiel 4:

Bei der Herstellung des gleichen Copolyamids wie im Vergleichsbeispiel 1 wurde von Beginn der Polymerisation an eine Menge an Natriumcarbonat zugegeben, die dem zu erzielenden Carboxylgruppengehalt von 60 mmol/kg äquivalent war. Das Produkt wurde als Schmelzestrang extrudiert und granuliert.  $\eta_{\text{rel}} = 1,9$ .

20

#### Beispiel 5:

Bei der Herstellung des gleichen Copolyamids wie im Vergleichsbeispiel 2 wurde von Beginn der Polymerisation an eine Menge an Natriumcarbonat zugegeben, die einem zu erzielenden Carboxylgruppengehalt von 75 mmol/kg äquivalent war. Das Produkt wurde als Schmelzestrang extrudiert und granuliert.  $\eta_{\text{rel}} = 1,76$ .

25

#### Beispiel 6:

30

Bei der Herstellung des gleichen Copolyamids wie im Vergleichsbeispiel 3 wurde 0,1 Gew.-% des Schichtsilikats BENTONE® 38 (ein organisch modifizierter Hectorit der Rheox GmbH, D-51307 Leverkusen), bezogen auf das herzustellende Copolyamid, mit dem Laurinlactam gemischt, und nach Zugabe der übrigen Monomeren wurde die gesamte Mischung polymerisiert. Das Produkt wurde als Schmelzestrang ausgetragen und granuliert.  $\eta_{rel} = 1,76$ ; Aminogruppenkonzentration 25 mmol/kg; Carboxylgruppenkonzentration 31 mmol/kg.

Vergleichsbeispiel 4:

Das gleiche Copolyamid wie im Vergleichsbeispiel 1 wurde mit 0,1 Gew.-% des Nukleierungsmittels Mikrotalkum IT extrafein in einem Doppelschneckenextruder schmelzegemischt, stranggepresst und granuliert.  $\eta_{rel} = 1,9$ .

Aus den Produkten der Beispiele 1 bis 6 sowie der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 wurden Folien der Dicke 0,4 mm extrudiert und beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Bei den Formmassen mit schlechter Verarbeitbarkeit war durch die langsame Nachkristallisation ein starker Verzug bemerkbar.

**Tabelle:** Beurteilung der Formmassen

Formmasse aus	Transparenz	Verarbeitbarkeit	Kristallit-schmelzpunkt $T_m$ [°C]	Kristallisations-temperatur [°C]	Schmelz-enthalpie [J/g]
Vergleichsbeispiel 1	gut	Schlecht	150	85	40
Vergleichsbeispiel 2	gut	Schlecht	159	89	39
Vergleichsbeispiel 3	gut	Schlecht	158	90	41
Vergleichsbeispiel 4	stippenhaltig	gut	150	110	50
Beispiel 1	gut	gut	150	110	55
Beispiel 2	gut	gut	160	114	48

Formmasse aus	Transparenz	Verarbeit- barkeit	Kristallit- schmelzpunkt $T_m$ [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Schmelz- enthalpie [J/g]
Beispiel 3	gut	gut	163	112	47
Beispiel 4	gut	gut	150	109	45
Beispiel 5	gut	gut	160	113	47
Beispiel 6	gut	gut	163	111	44

Alle Folien ließen sich mittels Siebdruck gut dekorieren.

**Patentansprüche:**

1. Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

a) ein teilkristallines Copolyamid und

b) eine wirksame Menge eines Kristallisationshilfsmittels,

das ausgewählt ist aus

- nanoskaligen Füllstoffen und/oder

- Metallsalzen, Metalloxiden oder Metallhydroxiden, die mit den Carboxyl-  
endgruppen des Copolyamids reagieren können,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Copolyamid aus folgender Monomerkombination herstellbar ist:

α) 50 bis 99 Mol-% eines Lactams oder einer entsprechenden ω-Aminocarbonsäure mit  
8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen oder eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches  
aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei das Diamin ausgewählt ist aus der  
Gruppe 1.6-Hexamethyldiamin, 1.8-Octamethyldiamin, 1.10-Decamethyldiamin und 1.12-Dodecamethyldiamin und die Dicarbonsäure  
ausgewählt ist aus der Gruppe Sebacinsäure und 1.12-Dodecandisäure und

β) 1 bis 50 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin  
und einer Dicarbonsäure, wobei entweder das Diamin oder die Dicarbonsäure oder  
beide sich von dem gegebenenfalls unter α) eingesetzten Diamin bzw. der  
gegebenenfalls unter α) eingesetzten Dicarbonsäure unterscheiden, oder eines  
Lactams bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure, die sich vom  
gegebenenfalls verwendeten Lactam bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure  
der Komponente α) unterscheiden.

2. Formmasse gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Schmelzenthalpie mindestens 10 J/g beträgt.

3. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Schmelzenthalpie mindestens 15 J/g beträgt.

4. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihre Schmelzenthalpie mindestens 20 J/g beträgt.
- 5 5. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zwischen 100 und 220 °C liegt.
6. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zwischen 120 und 210 °C liegt.
7. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass ihr Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zwischen 140 und 200 °C liegt.
8. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Kristallisationshilfsmittel dem Copolyamid in einer Menge von 0,001 bis  
20 5 Gew.-% zugesetzt wird.
9. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Formmasse als Kristallisationshilfsmittel, bezogen auf das Copolyamid, 0,001  
25 bis 2 Gew.-% eines nanoskaligen Füllstoffs und/oder 0,01 bis 5 Gew.-% eines  
Metallsalzes, Metalloxids oder Metallhydroxids enthält.
10. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass als nanoskaliger Füllstoff ein modifiziertes Schichtsilikat eingesetzt wird.
11. Verwendung der Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur

Herstellung eines bedruckbaren oder bedruckten Artikels.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass der bedruckbare oder bedruckte Artikel ein Formteil oder eine Folie ist.

13. Bedruckbarer oder bedruckter Artikel, hergestellt aus der Formmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

10 14. Bedruckbarer oder bedruckter Artikel gemäß Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er ein Formteil oder eine Folie ist.

15 15. Folie gemäß Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie 0,05 bis 1 mm dick ist.

20 16. Folie gemäß einem der Ansprüche 14 und 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie 0,1 bis 0,8 mm dick ist.

25 17. Folie gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie 0,2 bis 0,6 mm dick ist.

18. Folie gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie mehrschichtig ausgeführt ist.



**beim Internationalen Büro eingegangen  
am 10 Mai 2006 (10.06.2006)**

**Patentansprüche:**

1. Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

- 5      a) ein teilkristallines Copolyamid und  
      b) 0,001 bis 5 Gew.-% eines Kristallisationshilfsmittels,  
          das ausgewählt ist aus Metallsalzen, Metalloxiden oder Metallhydroxiden, die mit  
          den Carboxylendgruppen des Copolyamids reagieren können,

dadurch gekennzeichnet,

10      dass das Copolyamid aus folgender Monomerkombination herstellbar ist:

- α) 50 bis 99 Mol-% eines Lactams oder einer entsprechenden ω-Aminocarbonsäure mit  
          8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen oder eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches  
          aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei das Diamin ausgewählt ist aus der  
          Gruppe      1.6-Hexamethyldiamin,      1.8-Octamethyldiamin,      1.10-  
15      Decamethyldiamin und 1.12-Dodecamethyldiamin und die Dicarbonsäure  
          ausgewählt ist aus der Gruppe Sebacinsäure und 1.12-Dodecandisäure und  
      β) 1 bis 50 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin  
          und einer Dicarbonsäure, wobei entweder das Diamin oder die Dicarbonsäure oder  
          beide sich von dem gegebenenfalls unter α) eingesetzten Diamin bzw. der  
20      gegebenenfalls unter α) eingesetzten Dicarbonsäure unterscheiden, oder eines  
          Lactams bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure, die sich vom  
          gegebenenfalls verwendeten Lactam bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure  
          der Komponente α) unterscheiden.

25      2. Formmasse gemäß Anspruch 1,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          dass ihre Schmelzenthalpie mindestens 10 J/g beträgt.

30      3. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
          dadurch gekennzeichnet,  
          dass ihre Schmelzenthalpie mindestens 15 J/g beträgt.

4. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,  
dass ihre Schmelzenthalpie mindestens 20 J/g beträgt.

5 5. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zwischen 100 und 220 °C liegt.

10 6. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zwischen 120 und 210 °C liegt.

15 7. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ihr Kristallitschmelzpunkt  $T_m$  zwischen 140 und 200 °C liegt.

8. Formmasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Kristallisationshilfsmittel dem Copolyamid in einer Menge von 0,001 bis  
5 Gew.-% zugesetzt wird.

20 9. Verwendung einer Formmasse, die folgende Komponenten enthält:

- a) ein teilkristallines Copolyamid und  
b) eine wirksame Menge eines Kristallisationshilfsmittels,  
das ausgewählt ist aus
- 25 - nanoskaligen Füllstoffen und/oder  
- Metallsalzen, Metalloxiden oder Metallhydroxiden, die mit den Carboxyl-  
endgruppen des Copolyamids reagieren können,

dadurch gekennzeichnet,  
30 dass das Copolyamid aus folgender Monomerkombination herstellbar ist:

- $\alpha$ ) 50 bis 99 Mol-% eines Lactams oder einer entsprechenden  $\omega$ -Aminocarbonsäure mit  
8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen oder eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches  
aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei das Diamin ausgewählt ist aus der

Gruppe 1.6-Hexamethyldiamin, 1.8-Octamethyldiamin, 1.10-Decamethyldiamin und 1.12-Dodecamethyldiamin und die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Sebacinsäure und 1.12-Dodecandisäure und

- 5       β) 1 bis 50 Mol-% eines im wesentlichen äquimolaren Gemisches aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure, wobei entweder das Diamin oder die Dicarbonsäure oder beide sich von dem gegebenenfalls unter α) eingesetzten Diamin bzw. der gegebenenfalls unter α) eingesetzten Dicarbonsäure unterscheiden, oder eines Lactams bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure, die sich vom gegebenenfalls verwendeten Lactam bzw. der entsprechenden ω-Aminocarbonsäure
- 10       der Komponente α) unterscheiden,
- zur Herstellung eines Artikels, der auf einer aus dieser Formmasse bestehenden Oberfläche bedruckt ist.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9,
- 15       dadurch gekennzeichnet,
- dass der bedruckte Artikel ein Formteil oder eine Folie ist.

11. Bedruckter Artikel, hergestellt aus der gemäß Anspruch 9 verwendeten Formmasse.

- 20   12. Bedruckter Artikel gemäß Anspruch 11,
- dadurch gekennzeichnet,
- dass er ein Formteil oder eine Folie ist.

13. Folie gemäß Anspruch 12,
- 25       dadurch gekennzeichnet,
- dass sie 0,05 bis 1 mm dick ist.

14. Folie gemäß einem der Ansprüche 12 und 13,
- dadurch gekennzeichnet,
- 30       dass sie 0,1 bis 0,8 mm dick ist.

15. Folie gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14,
- dadurch gekennzeichnet,

dass sie 0,2 bis 0,6 mm dick ist.

16. Folie gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass sie mehrschichtig ausgeführt ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/050036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C08L77/04 C08L77/06 C08J5/18 C08G69/26 C08G69/36  
C08G69/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08J C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 505 099 A (ARKEMA) 9 February 2005 (2005-02-09) paragraphs '0001!', '0003! - '0023!, '0025! - '0027!, '0101! - '0107!; claims -----	1-18
X	WO 00/23512 A (WOLFF WALSRODE AG; EGGERS, HOLGER; KASCHEL, GREGOR; BRANDT, RAINER) 27 April 2000 (2000-04-27) page 1, lines 5-16 page 5, line 4 - page 8, line 4; claims -----	1-18
X	EP 0 004 859 A (CHEMISCHE WERKE HULS AG) 31 October 1979 (1979-10-31) page 1, lines 1-10 page 2, line 11 - page 6, line 22; claims; examples ----- -/--	1-9, 11-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2006

Date of mailing of the international search report

21/02/2006

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/050036

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 394 197 A (EMS-CHEMIE AG) 3 March 2004 (2004-03-03) paragraphs '0001!, '0037! - '0045!, '0043! - '0081!; claim 18 -----	1-18
X	US 2004/086731 A1 (EGGERS HOLGER ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) paragraphs '0001!, '0017! - '0031!, '0042! - '0048!; claims -----	1-18
X	EP 1 393 897 A (CRYOVAC, INC) 3 March 2004 (2004-03-03) paragraphs '0001!, '0008! - '0058!, '0064! - '0069!, '0079!; claims; examples -----	1-18
X	EP 0 810 259 A (BAYER AG; INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH) 3 December 1997 (1997-12-03) page 2, lines 3-5 page 2, line 41 - page 4, line 18; claims -----	1-18
X	EP 0 818 508 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 14 January 1998 (1998-01-14) page 2, lines 3-8 page 2, line 25 - page 5, line 16; claims -----	1-18
A	EP 0 779 084 A (EMS-INVENTA AG) 18 June 1997 (1997-06-18) cited in the application column 1, line 43 - column 3, line 10; claims -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/050036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1505099	A	09-02-2005	BR 0403150 A CA 2478747 A1 CN 1590461 A FR 2858626 A1 JP 2005054191 A	31-05-2005 05-02-2005 09-03-2005 11-02-2005 03-03-2005
WO 0023512	A	27-04-2000	AU 6089299 A CA 2347086 A1 DE 19847844 A1 EP 1129130 A1 JP 2002527594 T	08-05-2000 27-04-2000 20-04-2000 05-09-2001 27-08-2002
EP 0004859	A	31-10-1979	DE 2817027 B1 WO 7900946 A1 JP 55500236 T	19-07-1979 15-11-1979 24-04-1980
EP 1394197	A	03-03-2004	DE 10239326 A1 JP 2004083911 A US 2004259996 A1	18-03-2004 18-03-2004 23-12-2004
US 2004086731	A1	06-05-2004	NONE	
EP 1393897	A	03-03-2004	AU 2003236479 A1 CA 2438265 A1 NZ 527620 A US 2004043233 A1	18-03-2004 27-02-2004 24-03-2005 04-03-2004
EP 0810259	A	03-12-1997	DE 19621308 A1	04-12-1997
EP 0818508	A	14-01-1998	CA 2209671 A1 DK 818508 T3 US 5994445 A	11-01-1998 19-11-2001 30-11-1999
EP 0779084	A	18-06-1997	AT 192347 T DE 29519867 U1 JP 9173523 A	15-05-2000 23-01-1997 08-07-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050036

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> C08L77/04 C08L77/06 C08J5/18 C08G69/26 C08G69/36 C08G69/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J C08G C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 505 099 A (ARKEMA) 9. Februar 2005 (2005-02-09) Absätze '0001!, '0003! - '0023!, '0025! - '0027!, '0101! - '0107!; Ansprüche -----	1-18
X	WO 00/23512 A (WOLFF WALSRODE AG; EGGERS, HOLGER; KASCHEL, GREGOR; BRANDT, RAINER) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 1, Zeilen 5-16 Seite 5, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 4; Ansprüche -----	1-18
X	EP 0 004 859 A (CHEMISCHE WERKE HULS AG) 31. Oktober 1979 (1979-10-31) Seite 1, Zeilen 1-10 Seite 2, Zeile 11 - Seite 6, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele -----	1-9, 11-18
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 14. Februar 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21/02/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, J



## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 394 197 A (EMS-CHEMIE AG) 3. März 2004 (2004-03-03) Absätze '0001!, '0037! - '0045!, '0043! - '0081!; Anspruch 18	1-18
X	US 2004/086731 A1 (EGGERS HOLGER ET AL) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Absätze '0001!, '0017! - '0031!, '0042! - '0048!; Ansprüche	1-18
X	EP 1 393 897 A (CRYOVAC, INC) 3. März 2004 (2004-03-03) Absätze '0001!, '0008! - '0058!, '0064! - '0069!, '0079!; Ansprüche; Beispiele	1-18
X	EP 0 810 259 A (BAYER AG; INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) Seite 2, Zeilen 3-5 Seite 2, Zeile 41 - Seite 4, Zeile 18; Ansprüche	1-18
X	EP 0 818 508 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 14. Januar 1998 (1998-01-14) Seite 2, Zeilen 3-8 Seite 2, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 16; Ansprüche	1-18
A	EP 0 779 084 A (EMS-INVENTA AG) 18. Juni 1997 (1997-06-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 3, Zeile 10; Ansprüche	1-18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1505099	A	09-02-2005	BR	0403150 A	31-05-2005
			CA	2478747 A1	05-02-2005
			CN	1590461 A	09-03-2005
			FR	2858626 A1	11-02-2005
			JP	2005054191 A	03-03-2005
WO 0023512	A	27-04-2000	AU	6089299 A	08-05-2000
			CA	2347086 A1	27-04-2000
			DE	19847844 A1	20-04-2000
			EP	1129130 A1	05-09-2001
			JP	2002527594 T	27-08-2002
EP 0004859	A	31-10-1979	DE	2817027 B1	19-07-1979
			WO	7900946 A1	15-11-1979
			JP	55500236 T	24-04-1980
EP 1394197	A	03-03-2004	DE	10239326 A1	18-03-2004
			JP	2004083911 A	18-03-2004
			US	2004259996 A1	23-12-2004
US 2004086731	A1	06-05-2004	KEINE		
EP 1393897	A	03-03-2004	AU	2003236479 A1	18-03-2004
			CA	2438265 A1	27-02-2004
			NZ	527620 A	24-03-2005
			US	2004043233 A1	04-03-2004
EP 0810259	A	03-12-1997	DE	19621308 A1	04-12-1997
EP 0818508	A	14-01-1998	CA	2209671 A1	11-01-1998
			DK	818508 T3	19-11-2001
			US	5994445 A	30-11-1999
EP 0779084	A	18-06-1997	AT	192347 T	15-05-2000
			DE	29519867 U1	23-01-1997
			JP	9173523 A	08-07-1997